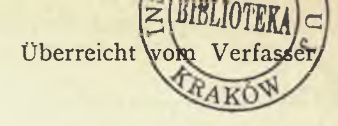
M. v. Smoluchowski.



Physikalische Zeitschrift. 16. Jahrgang. 1915. Seite 321—327.

Über die zeitliche Veränderlichkeit der Gruppierung von Emulsionsteilchen und die Reversibilität der Diffusionserscheinungen[1]).

Von M. v. Smoluchowski.

§ 1. Problemstellung. Die bisherigen Untersuchungen[2]) über Dichte- und Konzentrationsschwankungen von Gasen, kolloidalen Lösungen und Emulsionen waren auf Ermittlung des Gesetzes gerichtet, welches die Wahrscheinlichkeit einer gewissen Abweichung von vollständig homogener Teilchenverteilung bestimmt. Im Grenzfalle eines idealen Gases, bzw. einer verdünnten Emulsion, gilt hierfür, wie ich seiner Zeit gezeigt habe, das einfache Gesetz:

$$W(n) = e^{-\nu} \frac{\nu^n}{n!}, \tag{1}$$

wo ν die bei homogener Verteilung auf das betrachtete Volum entfallende Teilchenzahl, n jene Anzahl bedeutet, deren Wahrscheinlichkeit erwogen wird.

Daraus folgt für das mittlere Schwankungsquadrat der prozentuellen Verdichtung δ die seitdem viel benutzte Formel:

$$\overline{\delta^2} = \overline{\left(\frac{n-\nu}{\nu}\right)^2} = \frac{1}{\nu}, \tag{2}$$

welche, ebenso wie (1), an verschiedenerlei verdünnten Emulsionen sowohl mittels subjektiver Zählungen (Svedberg, Westgren, Ilijn) wie auch photographischer Aufnahmen (Perrin und Costantin) experimentell bestätigt worden ist.

Als Beispiel, welches uns auch weiterhin als Anhaltspunkt dienen wird, mag eine von Svedberg[1]) explizite mitgeteilte Zahlenreihe dienen, welche die Anzahl von Teilchen angibt, die in einer 2 μ dicken Schicht einer kolloidalen Goldemulsion bei intermittierender Beleuchtung (in Intervallen von $^1/_{39}$ Minute) beobachtet wurden. Diese Zahlenreihe, von der hier nur der Anfang angeführt sei:

1200020013241231021111311251 ……

zeigt, daß die Teilchenzahl in diesem Falle sehr rasch schwankt. Wird dagegen die Zähigkeit des flüssigen Mediums durch Zusatz von Zucker, Glyzerin, Harnstoff u. dgl. erhöht, so bleibt zwar die Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Zahlen (1) und der Betrag der mittleren Abweichung unverändert, aber die Geschwindigkeit der Schwankungen ist stark herabgesetzt.

Als Maß dieser zeitlichen Veränderlichkeit der Teilchenzahl, welche offenbar mit der Geschwindigkeit der Brownschen Bewegung der Teilchen zusammenhängt, setzt man am besten den durchschnittlichen Betrag des Quadrates des Unterschiedes je zweier aufeinanderfolgender Zahlen fest.

Das Problem, welches durch dieses Beispiel nahegelegt wird, besteht nun darin, die Größe dieses Änderungsquadrates sowie überhaupt die relative Häufigkeit einer jeden vorgegebenen Änderung der Teilchenzahlen zu bestimmen. Es ist das ein wesentlich schwierigeres Problem als das vorher besprochene, denn während die Größe der Schwankungen von einem ganz allgemeinen Verteilungsgesetz der statistischen

1) Auszugsweise vom Verf. mitgeteilt nach zwei Arbeiten, von denen die eine in den Wien. Ber. **123**, 2381, 1914 erschienen ist, die andere ebendaselbst **124**, 1915, erscheinen wird.

2) Literaturangaben: M. v. Smoluchowski, diese Zeitschr. **13**, 1069, 1912; Th. Svedberg, Jahrb. d. Radioakt. **10**, 467, 1913; siehe außerdem R. Lorenz u. W. Eitel, Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 293, 434, 1914; R. Costantin, C. R. **158**, 1341, 1914.

1) Th. Svedberg, Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 147, 1911.

Mechanik beherrscht wird, hängt die Schwankungsgeschwindigkeit von der Art der Schwankungen und dem individuellen Charakter des betreffenden Systems ab.

In dem einfachsten Spezialfall, nämlich für astatische Systeme, ist die Lösung durch die Formeln der gewöhnlichen Brownschen Bewegung gegeben. Außerdem war bisher noch ein zweites Beispiel[1]) gelöst, betreffend Systeme, in welchen Stabilität durch eine elastische Kraft hervorgerufen wird. Dasselbe bietet insofern ein theoretisches Interesse, da man daran zum erstenmal den allmählichen Übergang vom makroskopisch irreversibeln Verhalten zu den ungeordneten Molekularbewegungen verfolgen konnte, ist aber experimentell bisher nicht realisiert worden.

§ 2. Ableitung der Grundformeln. In dem vorliegenden Falle untersuchen wir vorerst, mit welcher Wahrscheinlichkeit $W_n(+k)$ zu erwarten ist, daß eine in dem betrachteten Volum anfangs vorhandene Teilchenzahl n nach Ablauf eines gegebenen Zeitintervalles um k Einheiten wachse. Eine solche Änderung kommt auf n verschiedene Arten zustande, welche auf Austritt von i inneren Teilchen und zugleich Eintritt von $(i+k)$ äußeren Teilchen beruhen. Wenn die Wahrscheinlichkeiten dieser Austritts- und Eintrittsereignisse durch A_i bzw. E_i berechnet werden, gilt infolge der Unabhängigkeit der Bewegungen der einzelnen Teilchen:

$$W_n(+k) = \sum_{i=0}^{i=n} A_i E_{i+k}. \qquad (3)$$

Um nun die A-Glieder zu berechnen, nehmen wir vorerst an, daß sich in der betrachteten Schicht anfangs ein einziges Teilchen befinde; dann sind für dasselbe alle Abszissen von $x=0$ bis $x=h$ gleich wahrscheinlich. Da nun gemäß den Formeln für Brownsche Bewegung die Wahrscheinlichkeit, daß während der Zeit t eine Verschiebung $\xi \cdots \xi + d\xi$ erfolge, gegeben ist durch:

$$W(\xi)\,d\xi = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} d\xi, \qquad (4)$$

wo der Diffusionskoeffizient D im Falle kugelförmiger Teilchen sich aus der Relation bestimmt:

$$D = \frac{HT}{N} \frac{1}{6\pi\mu a},$$

so wird die Wahrscheinlichkeit für den Austritt jenes Teilchens aus der Schicht h nach der einen oder anderen Seite hin bestimmt sein durch:

$$\left.\begin{aligned} P = 2\int_0^h dx \int_x^\infty W(\xi)\,d\xi = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-y^2} dy + \\ \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}}\left[1 - e^{-\beta^2}\right], \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

wobei zur Abkürzung $\beta = \frac{h}{2\sqrt{\pi D t}}$ gesetzt ist.

Wenn aber in jener Schicht anfangs nicht eines, sondern n-Teilchen vorhanden sind, so wird die Wahrscheinlichkeit, daß i beliebige darunter austreten und die übrigen $(n-i)$ in derselben verbleiben, mit Rücksicht auf alle möglichen Kombinationen betragen:

$$A_i = \binom{n}{i} P^i (1-P)^{n-i}. \qquad (6)$$

Wäre uns andererseits die anfängliche Anzahl der Teilchen n gar nicht gegeben, sondern wollte man unter Voraussetzung eines stationären Zustandes berechnen, mit welcher Wahrscheinlichkeit im allgemeinen der Austritt von m-Teilchen in der Zeit t zu erwarten ist, so würde hierfür mit Rücksicht auf das Verteilungsgesetz (1) resultieren:

$$\overline{A}_m = \sum_{n=m}^{\infty} W(n) A_m = \frac{(\nu P)^m}{m!} e^{-\nu P}. \qquad (7)$$

Genau dieselbe Formel muß aber auch für die von der Anzahl der bereits anwesenden Teilchen ganz unabhängige Eintrittswahrscheinlichkeit äußerer Teilchen E_m gelten, da im stationären Zustand der Vorgang des Aus- und Eintrittes gleichberechtigt ist. Somit nimmt nunmehr die Formel (3) die endgültige Gestalt an:

$$W_n(+k) = e^{-\nu P} \sum_{m=0}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m+k}}{(m+k)!}, \qquad (8)$$

und analog erhält man für die Wahrscheinlichkeit einer Verminderung der ursprünglichen Teilchenzahl n von k-Einheiten:

$$W_n(-k) = e^{-\nu P} \sum_{m=k}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu - P)^{m-k}}{(m-k)!}. \qquad (9)$$

Auf Grund dieser Formeln kann man nun das durchschnittliche Quadrat der zu einer anfänglichen Teilchenzahl n gehörigen Änderung bilden, und zwar ergibt sich nach Ausführung recht komplizierter Summationen das einfache Resultat:

$$\overline{\Delta_n^2} = [(n-\nu)^2 - n] P^2 + (n+\nu) P, \qquad (10)$$

1) M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie 1913, S. 418, Göttinger Vorträge über die kinet. Theorie der Materie, Leipzig 1914, S. 87.

woraus schließlich für eine unbestimmte Anfangszahl n mit Rücksicht auf (1) das allgemeine Änderungsquadrat resultiert:

$$\overline{\Delta^2} = \Sigma W(n) \overline{\Delta_n^2} = 2 \nu P. \tag{11}$$

In ähnlicher Weise erhält man den durchschnittlichen Betrag der im Intervall t erfolgenden Änderung:

$$\overline{\Delta_n} = (\nu - n) P. \tag{12}$$

Läßt man aber hierbei sämtliche Zahlen n nach Maßgabe des Häufigkeitsgesetzes (1) zu, so resultiert natürlich der allgemeine Durchschnittswert Null $\overline{\Delta} = 0$.

§ 3. **Diskussion und Vergleich mit Svedbergs Messungen.** Bemerkenswert ist vor allem, daß die Formel (12) genau mit dem Resultate übereinstimmt, welches für unseren Fall die gewöhnliche Diffusionstheorie liefert, wenn man die in der Zeit t erfolgende Änderung des Inhalts einer Schicht h berechnet, welche anfänglich die gleichförmige Konzentration $\frac{n}{h}$ besitzt und von einem unbegrenzten Medium anderer Konzentration $\left(\frac{\nu}{h}\right)$ umgeben ist. Dies ist auch leicht verständlich, da die Formel (1) das Quellenintegral der Differentialgleichung der Diffusionstheorie bildet und unser Beispiel sozusagen die mikroskopische Analyse des Diffusionsvorganges darstellt.

Dagegen ist (11) mit der Einsteinschen Formel der Brownschen Bewegung $\overline{\Delta x^2} = 2Dt$ in Parallele zu setzen. Die Abhängigkeit von der Zeit ist allerdings eine ganz andere; da es sich um ein statisches System handelt, konvergiert das Veränderlichkeitsquadrat infolge $\lim\limits_{t=\infty} P = 1$ mit Wachsen der Zeitintervalle gegen einen festen Grenzwert: $\overline{\Delta^2} = 2\nu$. Derselbe muß natürlich doppelt so groß sein als das Schwankungsquadrat $\overline{(n-\nu)^2} = \nu$ (vgl. 2)), da für genügend lange Intervalle die Schwankungen in den betreffenden zwei Momenten voneinander unabhängig werden.

Für kurze Zeiten geht dagegen P über in:

$$\lim P = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} = \frac{2}{h}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \tag{13}$$

und dementsprechend würde $\lim\limits_{t=0} \Delta^2$ gegen Null konvergieren. In Wirklichkeit existiert allerdings eine Grenze für die Gültigkeit dieser Gleichung, da die Formel (4) für Brownsche Bewegung, wie auch die übliche Diffusionstheorie, nur für Zeiten anwendbar sind, welche die Bedingung erfüllen: $t >> \frac{6D}{c^2}$. Für erheblich kürzere Zeiten wäre dagegen P seiner Bedeutung nach zu ersetzen durch den Ausdruck[1]):

$$\lim_{t=0} P = \frac{2Ct}{h\sqrt{6\pi}}. \tag{14}$$

Um nun eine Vergleichung unserer Theorie mit dem Svedbergschen Zahlenmaterial auszuführen, bilden wir die Quadratsumme der Differenzen je zwei aufeinanderfolgender Zahlen der eingangs erwähnten Zahlenreihe, was $\overline{\Delta^2} = 2{,}25$ ergibt; mit Rücksicht auf (11) und den Wert des Zahlenmittels $\nu = 1{,}55$ sollte also der Austrittskoeffizient $P = 0{,}726$ betragen. Andererseits folgt aus der Formel (4) für $\mu = 0{,}0107$, $a = 19\ \mu\mu$, $N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ der Wert des Diffusionskoeffizienten der Goldteilchen $D = 1{,}04 \cdot 10^{-7}$ und hieraus erhält man mittels näherungsweiser Lösung von (5) die theoretischen Werte $\beta = 0{,}25$ und $P = 0{,}86$.

Da die als Grundlage der Rechnung dienenden Größen nur beiläufig bestimmt wurden, ist die Übereinstimmung wohl ganz genügend zu nennen, um so mehr als Svedberg bei jenen mittels Keimflüssigkeit hergestellten Goldsolen eine wahrscheinlich infolge Abweichung der Teilchen von der Kugelgestalt herrührende Verlangsamung der Brownschen Bewegung konstatierte, die hier in dem eben beobachteten Sinne wirken müßte.

Wollen wir nun auch die Formel (10), sowie die Grundformeln unserer Theorie (8), (9) kontrollieren, so legen wir am besten eine Statistik der 512 in jener Reihe enthaltenen Ambo-Gruppen (bestehend aus je zwei aufeinanderfolgenden Zahlen) an. Die Ergebnisse derselben, nämlich die experimentellen Anzahlen der verschiedenen nm-Gruppen sind in der Tabelle I verzeichnet[2]) und zum Vergleich sind die unter Annahme des Wertes $P = 0{,}726$ theoretisch zu erwartenden Werte darunter gesetzt. Letztere resultieren offenbar aus dem Produkt der Gesamtzahl der Gruppen mit der nach (1) zu berechnenden Wahrscheinlichkeit $W(n)$, daß die Zahl n erscheine, und mit der durch (8), (9)

---

1) Die Formel (4) gilt nämlich nur für Zeiten von höherer Größenordnung als die Dauer der „annähernd geradlinigen Bewegung" des Teilchens. Obige Bedingung folgt auch daraus, daß die Zahl der Teilchen $N\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$, welche infolge Diffusion über die Trennungsfläche zwischen einer anfänglich gleichförmig konzentrierten Schicht und dem leeren Halbraum übertreten, jedenfalls nicht größer sein kann als die ganze von einer Seite pro Zeiteinheit auftretende Teilchenzahl $\frac{NC}{\sqrt{6\pi}}$. Letzterer Ausdruck tritt in dem Grenzwert (14) auf.

2) Hierbei sind einige Ungenauigkeiten der betreffenden eingangs erwähnten Arbeit berichtigt.

bestimmten Wahrscheinlichkeit $W(n, m)$, daß hierauf die Zahl m folge.

Hier gilt also für

$$m > n:\ W(n, m) = W_n(+(m-n)),$$

dagegen für

$$m < n:\ W(n, m) = W_n(-(n-m)),$$

Die Berechnung letzterer Ausdrücke kann man sich übrigens bedeutend erleichtern, indem man die leicht verifizierbare Rekursionsformel benutzt:

$$W(n, m) = P \cdot W(n-1, m) + (1-P)\, W(n-1, m-1). \tag{15}$$

Auf Grund jener Statistik ermittelt man sodann die Werte $\overline{\Delta_n^2}$, indem man für jedes n das Quadratmittel der Differenzen derselben in bezug auf die nachfolgenden m bestimmt. Die so erhaltenen experimentellen Werte sind zum Vergleich mit den nach Formel (10) berechneten in der Tabelle II zusammengestellt.

I. Häufigkeitszahlen der verschiedenen Gruppen $(n\, m)$.

$m =$		0	1	2	3	4	5	6	7
$n = 0$	exp.	45	35	19	7	5	—	—	—
	ber.	35,3	39,7	22,3	8,3	2,4	0,5	0,1	—
1	exp.	40	55	40	17	10	1	—	1
	ber.	39,7	59,6	42,0	18,9	6,2	1,6	0,3	0,1
2	exp.	19	42	35	24	6	2	1	—
	ber.	22,3	42,0	36,3	19,5	7,5	2,2	0,5	—
3	exp.	6	23	22	13	5	—	—	—
	ber.	8,3	18,9	19,5	12,5	5,6	1,9	0,5	—
4	exp.	2	8	10	4	6	2	—	—
	ber.	2,4	6,2	7,5	5,6	2,9	1,1	0,3	—
5	exp.	—	1	2	2	—	—	—	—
	ber.	0,5	1,6	2,2	1,9	1,1	0,5	0,2	—

II. Werte des Änderungsquadrates $\overline{\Delta_n^2}$.

$n =$	0	1	2	3	4	5
$\overline{\Delta_n^2}$ exp.	2,29	1,77	1,55	2,51	4,70	8,40
$\overline{\Delta_n^2}$ ber.	2,39	1,48	1,63	2,83	5,08	8,39

Die Übereinstimmung des theoretischen und experimentellen Zahlenbildes ist wohl sehr befriedigend, so gut als man es bei der nicht sehr großen Anzahl von Beobachtungen und dem hierdurch gesteigerten Einfluß zufälliger Abweichungen nur erwarten kann.

§ 4. Begriff der Wiederkehrzeit. Reversibilität der Diffusion. Durch Vergleich der Entwicklungen (8), (9) kann man leicht nachweisen, daß die Identität besteht: $W(n\,m) = W(m\,n)$, daß also in der Tabelle I die beiderseits der Diagonale 00—55 symmetrisch liegenden Werte gleich sind. Wie also von vornherein zu erwarten war, ist im stationären Zustand die Wahrscheinlichkeit, daß auf eine Teilchenzahl n ein m folge, ebenso groß wie die Wahrscheinlichkeit, daß jener Zahl n in einem gleich großen Zeitintervall ein m vorausgegangen sei. Darin äußert sich offenbar die Umkehrbarkeit der Zeitfolge, welche von Loschmidt als allgemeine Eigenschaft der konservativen Systeme erkannt worden war. Derartige diffusive Konzentrationsänderungen sind also natürlich immer prinzipiell reversibel.

Daß die Diffusion trotzdem unter gewissen Bedingungen scheinbar in irreversibler Weise verläuft, können wir begreifen, wenn wir die Länge der Wiederkehrzeit berechnen. Unter „durchschnittlicher Wiederkehrzeit" eines physikalisch beobachtbaren Zustandes, der durch einen gewissen Parameterwert gekennzeichnet ist, wollen wir nämlich die Länge des Zeitraumes verstehen, welcher durchschnittlich vom Aufhören jenes Zustandes bis zu dessen nächstem Wiedereintritt verfließt[1]) (wobei die Durchschnittsbildung sich auf sämtliche Eintrittsereignisse bezieht).

Ziehen wir also einen bestimmten Wert n der Teilchenzahl in Betracht; es sei dann N_k die innerhalb eines gewissen, sehr langen Zeitabschnittes auftretende Anzahl solcher Fälle, welche durch gerade $(k-1)$-fache Wiederholung der betreffenden Zahl charakterisiert sind, und analog sei M_k die Anzahl der Fälle, wo die betreffende Zahl gerade während k-Intervalle nicht erscheint. Dann wird jene Wiederkehrzeit Θ_1 (welche auch als durchschnittliche Dauer des Nicht-n-Zustandes bezeichnet werden könnte) dargestellt durch:

$$\Theta_1 = \tau \frac{M_1 + 2M_2 + 3M_3 + \cdots}{M_1 + M_2 + M_3 + \cdots}, \tag{16}$$

wo τ die Dauer eines Intervalles bedeutet.

Andererseits läßt sich die Größe $W(n)$, sowie die Wahrscheinlichkeit $W_n(o)$, daß ein schon vorhandener n-Wert im nächsten Intervalle wiederum auftrete, ausdrücken durch:

$$W(n) = \frac{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \cdots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \cdots M_1 + 2M_2 + 3M_3 + \cdots} \tag{17}$$

$$W_n(o) = \frac{N_2 + 2N_3 + 3N_4 + \cdots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \cdots}. \tag{18}$$

1) In etwas abweichender Weise habe ich diesen Begriff loc. cit. (Göttinger Vorträge, S. 110) eingeführt; obige Fassung ist wohl geeigneter. Der von Boltzmann für einen gewissen Fall berechnete Poincarésche Quasi-Periodizitäts-Zyklus hat demgegenüber nur eine abstrakte Bedeutung, unter anderem auch deswegen, weil bei demselben die physikalisch nicht beobachtbare Individualität der Moleküle eine wesentliche Rolle spielt.

Wenn man nun berücksichtigt, daß

$$\Sigma N_k = \Sigma M_k$$

sein muß, so ergibt sich aus diesen drei Formeln der von uns gesuchte Wert der Wiederkehrzeit:

$$\Theta_1 = \frac{\tau}{W(n)} \frac{1 - W(n)}{1 - W_n(0)}. \qquad (19)$$

Auch diese Formel kann an der Svedbergschen Zahlenreihe geprüft werden, und zwar ergibt die empirische Bestimmung von Θ_1 auf Grund der Definition (16) und die Berechnung nach (19) bei Annahme der Intervalldauer τ als Einheit, folgendes Bild:

$n =$	0	1	2	3	4
Θ_1 exp.	4,48	3,09	3,98	7,13	16,0
Θ_2 ber.	5,54	3,16	4,05	8,09	20,9

Diese Vergleichung ist aus leicht ersichtlichem Grunde mehr von zufälligen Fehlern[1]) beeinflußt als die Tabellen I, II, aber im allgemeinen wird die Größenordnung und der theoretische Verlauf genügend bestätigt.

Die größte Zahl, welche unter den 518 von Svedberg gemessenen vorkam, war 7. Nun wollen wir berechnen, in welchen Zeiträumen man erwarten könnte, die Wiederholung eines mehr abnormalen Anfangszustandes, beispielsweise der Zahl 17, konstatieren zu können. Für solche Fälle reduziert sich (19) infolge der Kleinheit von $W_n(0)$ und $W(n)$ auf:

$$\Theta_1 = \frac{\tau}{W(n)}, \qquad (20)$$

und dies ergibt für $n = 17$ einen Zeitraum von $10^{13}\,\tau$, d. i. zirka 500000 Jahre, falls man die Messungen in demselben Tempo fortsetzen würde, wie es Svedberg tat. Bei einem so abnormalen Anfangswert wäre man also ganz berechtigt, die Diffusion der kolloidalen Lösung als irreversibel anzusehen, da man eine Wiederkehr des Anfangszustandes nie erleben würde.

Nun überlegen wir noch, wie sich die Sache ändern würde, falls man an Stelle der intermittierenden eine kontinuierliche Beobachtungsmethode anwenden würde. Die praktische Ausführung wäre in jenem Beispiele wohl sehr schwierig, da bei dauernder Beleuchtung das menschliche Auge den rascheren Teilchenverschiebungen doch gar nicht zu folgen vermöchte, aber uns interessiert vorderhand nur die prinzipielle Seite der Frage.

Für kurze Intervalle τ geht (8), (9) über in

$$\lim W_n(0) = 1 - (n + \nu) P, \qquad (21)$$

somit würde die Formel (19) auf Grund von (13) für die Wiederkehrzeit den Grenzwert Null ergeben. Es wurde jedoch schon oben darauf hingewiesen, daß für so kurze Zeiten die Formel (14) an Stelle von (13) zu treten hat und hierdurch geht (19) über in:

$$\lim \Theta_1 = \frac{h\sqrt{6\pi}}{2(n+\nu)C} \frac{1 - W(n)}{W(n)}. \qquad (22)$$

In jenen Versuchen bestimmt sich die wahre mittlere Geschwindigkeit C der Teilchen aus der Masse derselben gemäß der Formel:

$$C = \sqrt{\frac{3HT}{NM}} \text{ zu } C = 26 \frac{\text{cm}}{\text{sek}},$$

und hiermit würde für die Wiederkehrzeit der Zahl 17 bei kontinuierlicher Beobachtung eine Zeit von 161 Tagen folgen. Es läßt sich aber in ganz ähnlicher Weise zeigen, daß die durchschnittliche Dauer T_1 jenes Zustandes durch den ersten der beiden Faktoren des Ausdruckes (22) gegeben ist, welcher sich auf $T_1 = 9 \cdot 10^{-7}$ Sek. beläuft. Ein experimentierender Physiker wird also auch in diesem Falle den Vorgang wohl für praktisch irreversibel halten.

Die Grenze zwischen dem Gebiet der scheinbar irreversibeln Diffusion und den automatischen Konzentrationsschwankungen ist aber noch weit schärfer ausgeprägt, wenn es sich nicht um einige wenige Teilchen, sondern um große Molekülzahlen handelt, wie solche bei makroskopischen Erscheinungen in Betracht kommen. Dies sehen wir an folgendem, die Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff betreffenden Beispiel. Denken wir uns in atmosphärischer Luft von normaler Dichte eine Kugelfläche vom Radius a gezogen und fragen wir, innerhalb welcher Zeiträume eine teilweise Entmischung[1]) von selbst einzutreten pflegt, so zwar, daß der Sauerstoff in jenem Volum eine um 1 Proz. höhere Konzentration annimmt als die normale.

Die Anzahl der Moleküle, welche jene Kugelfläche pro Zeiteinheit von innen nach außen oder umgekehrt durchstoßen, ist $\frac{(n+\nu)C\sqrt{3}}{a\sqrt{2\pi}}$ (wenn n die momentane Anzahl der O_2-Moleküle in der Kugel, ν die normale Anzahl derselben bedeutet). Somit ist — in Analogie zum vorhergehenden Falle — der reziproke Wert dieses Ausdruckes gleichbedeutend mit der durchschnittlichen Dauer des n-Zustandes und die durchschnittliche Wiederkehrzeit nimmt

1) Die Tatsache, daß nur begrenzte Zahlenreihen zur Verfügung stehen, bildet überdies, namentlich für längere Θ-Zeiten, eine Quelle systematischer Fehler.

1) Dieses Problem war schon öfters aufgeworfen worden (z. B. Boltzmann, Wied. Ann. **60**, 392, 1897). Den ersten periodischen Versuch einer quantitativen Schätzung hatte ich von einer anderen, mehr hypothetischen Grundlage ausgehend a. a. O. gegeben; das allgemeine Bild stimmt der Größenordnung nach ungefähr überein.

bei Einsetzen der Näherungsentwicklung für das $W(n)$ der Formel (1) die Gestalt an:

$$\Theta_1 = \frac{a\pi}{C\sqrt{3\nu}} e^{\frac{\nu\delta^2}{2}}. \tag{23}$$

Setzt man also die Zahl der Gasmoleküle pro Volumeinheit gleich $3 \cdot 10^{19}$ und nimmt man $C = 4{,}8 \cdot 10^4$, $\delta = 0{,}01$ an, so folgen für verschieden große Kugelflächen Werte von folgender Größenordnung:

$a =$	1	$3 \cdot 10^{-5}$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$ cm
$\Theta_1 =$	$10^{(10^{14})}$	10^6	1	10^{-11} Sek.

Diese kolossalen Unterschiede in den Wiederkehrzeiten jenes teilweisen Entmischungszustandes erklären uns hinreichend, warum die Diffusion von O_2 und N_2 für sichtbare Raumteile als ganz irreversibel betrachtet werden darf, während sie in mikroskopisch kleinen Gebieten durchaus nur den reversibeln Charakter der zufällig wechselnden Konzentrationsschwankungen zur Schau trägt.

Da für das Resultat wesentlich der Exponentialfaktor maßgebend ist, kann man mit einer gewissen, sehr rohen Annäherung auch sagen: der Diffusionsverlauf erweckt den Schein thermodynamischer Irreversibilität, falls der Ausgangszustand erheblich außerhalb des Bereiches der mittleren Konzentrationsschwankung $\delta = \frac{1}{\sqrt{\nu}}$ fällt. Der Betrag der mittleren Schwankung eines Parameters gibt auch in anderen Fällen einen ungefähren Anhaltspunkt über den Bereich der Irreversibilität.

Bei präziserer Ausdrucksweise muß man sich aber an die Regel halten: $\left.\begin{matrix}\text{Irreversibel}\\ \text{Reversibel}\end{matrix}\right\}$ erscheint ein Vorgang, wenn der Anfangszustand eine im Verhältnis zur Beobachtungsdauer $\left\{\begin{matrix}\text{lange}\\ \text{kurze}\end{matrix}\right\}$ Wiederkehrzeit besitzt. Diese Regel ist gleichzeitig für die Gültigkeitsgrenzen des Entropiesatzes maßgebend, da die Behauptung von dem fortwährenden Wachsen der Entropie nur in dem irreversibeln Bereich (und auch da nur scheinbar) berechtigt ist.

Außer in der hier betrachteten Weise kann man übrigens das Problem auch etwas anders formulieren, wenn man nämlich den anfänglichen Zustand des Systems unbestimmt läßt und nur annimmt, daß derselbe dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Ob dann ein gewisser — eventuell thermodynamisch abnormaler — Zustand innerhalb der zu Gebote stehenden Zeit von selbst eintreten dürfte, beurteilt man nach der Länge der „wahrscheinlichen Erwartungszeit" desselben. Darunter verstehen wir den Durchschnitt der Zeiträume, welche von einem beliebigen Nicht-n-Zustand an bis zum nächsten Eintritt des n-Zustandes verstreichen (wobei die Durchschnittsbildung sich auf sämtliche Zeitpunkte bezieht, wo ein Nicht-n-Zustand herrscht).

Für jene wahrscheinliche Erwartungszeit Θ_2 leiten wir, im Gegensatz zu (16), die Definitionsgleichung ab:

$$\Theta_2 = \tau \frac{M_1 + (1+2)M_2 + (1+2+3)M_3 + \cdots}{M_1 + 2M_2 + 3M_3 + \cdots}, \tag{24}$$

doch ist die Berechnung solcher Ausdrücke wesentlich komplizierter. Daher soll auf dieselbe hier nicht näher eingegangen werden, um so mehr, als in einer zahlreichen Klasse von Fällen Θ_2 sich ohnehin auf Θ_1 reduziert[1]).

Zusammenfassung: 1. Es werden Formeln entwickelt, welche in Übereinstimmung mit den Svedbergschen Messungen die zeitliche Veränderlichkeit der Konzentrationsschwankungen einer kolloidalen Lösung darstellen.

2. Es wird der Begriff der durchschnittlichen Wiederkehrzeit definiert und hierdurch wird ein Kriterium für die Gültigkeitsgrenzen des thermodynamischen Irreversibilitätsbegriffes gewonnen, welches auch den Reversibilitätsbereich der Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff genau umgrenzt.

1) Weitere diesbezügliche Einzelheiten werden in der zweiten der beiden eingangs erwähnten Arbeiten besprochen.

Wien, im August 1915.

(Eingegangen 1. September 1915.)

Druck von August Pries in Leipzig.